

3. 17A

Int. Cl.:	D06L
PATENTE DE INVENCION	

Ref. O.Z. 30 469.

435882

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION BLANQUEANTE,
CUIDADOSA DE FIBRAS DE CELULOSA.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal
Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento
para la extracción blanqueante, cuidadosa de fibras
de celulosa por aplicación de un agente de extracción
y de protección de la fibra tensioactivo, mejorado pa
ra el blanqueo de fibras de celulosa ó sus mezclas

5

con fibras sintéticas con álcali. Dicho agente se destaca por una elevada estabilidad electrolítica y alcalina.

Para lograr tonos brillantes ó efectos de blanco lleno es preciso blanquear el género textil de fibras celulósicas, en especial de algodón ó fibras de líber, con sustancias químicas en forma mas ó menos intensiva. Para este fin se trata el género textil con agentes oxidantes reactivos (tales como H_2O_2 ó $NaOCl$) y se espera poder destruir de esta forma las sustancias perjudiciales acompañantes sin que se dañe la cadena celulósica de elevado peso molecular. Los resultados, sin embargo, son muy insatisfactorios, ya que un blanqueo oxidante causa, casi siempre, un daño considerable en el material de celulosa.

Un buen tratamiento previo, sin embargo, no tiene por cometido el destruir las sustancias acompañantes indeseadas, sino el eliminarlas, en lo posible, completamente. Esta "extracción" de las sustancias ajenas, tales como la hemicelulosa, las pectinas, las proteínas, grasas, ceras, los iones de Ca ó Mg conduce a un notable aclarado del material fibroso, que en la mayoría de los casos se aproxima al blanqueo oxidante. Cabe hacer constar que este aclarado (blanqueo extractivo) se logra sin deterioro alguno de la fibra. Para lograr este fin es preciso, como es sabido, tomar las siguientes medidas:

1. Un aumento considerable de la concentración en álcali ($NaOH$) en comparación con el tratamiento con álcali en caliente clásico.
2. Empleo de sustancias formadoras de complejos en el tratamiento con álcali en caliente.
3. En caso dado, empleo de agentes protectores de la fibra.

especialmente de agentes reductores, para inhibir la descomposición de la celulosa por la acción de oxígeno del aire en el reactor.

5 El paso mas importante en la extracción, sin embar
go, no es la desintegración alcalina de las impurezas en el
reactor, sino el proceso de enhuagado a continuación. Las im
purificaciones desintegradas, parcialmente disueltas, se han
de eliminar lo mas pronto posible después de que el género
textil salga del reactor, antes de que se enfríe el material
10 textil. Para esto se emplean detergentes que han de cumplir
las siguientes tareas y condiciones:

- a) Eliminar las impurificaciones del género textil.
- b) Dispersar y emulsionar las impurificaciones en el baño de lavado.
- 15 c) Impedir que el material textil se ensucie nuevamente por las impurificaciones ya separadas, procurando evitar sobre todo que los componentes pardos se fijen nuevamente en la fibra.
- d) Muy elevada estabilidad electrolítica. Los baños de trata
20 miento en los procesos de impregnación tienen concentra
ciones de 6 a 10°Bé en la composición normal. En procesos
de impregnación mojado sobre mojado que requieren adicio
nes ulteriores 3 a 8 veces mas concentradas, la concentra
ción el electrolito alcanza valores de 25 a 30°Bé.

25 Para la extracción arriba descrita se emplean álca
li, sustancias formadoras de complejos y agentes de extrac
ción conteniendo reactantes. Estos poseen, sin embargo, un
contenido en electrolito tan elevado que no pueden combinar
se directamente con los detergentes hasta ahora conocidos.
30 Por lo tanto, los detergentes pueden adicionarse tan sólo a:

baños de tratamiento alcalinos, diluïdos.

5 Debido a que en la industria textil se pasa mas y
mas a procesos de tratamiento continuos por la necesidad de
racionalización y automatización, los agentes auxiliares a
emplear han de cumplir con requisitos que ya no se logran
con los compuestos ó mezclas de compuestos tradicionales.
Así, se exige para cada paso del proceso, que con un mínimo
en recipientes de almacenamiento y de preparación, así como
en dispositivos de mezclado, dosificación y medida se logre
10 un máximo en cuanto al aprovechamiento de la capacidad y a
la seguridad operacional.

 El cometido del presente invento consistía, por lo
tanto, en hallar una mezcla de sustancias activas para un
agente de extracción y de protección de la fibra tensioacti-
vo que resulte estable y eficiente en el medio alcalino en
15 una zona de pH amplia. Dicho agente deberá ser, sobre todo,
1. estable y bombeable en soluciones concentradas,
2. soluble en sosa cáustica al 3.3 a 26 por ciento (lo que
corresponde a 25 a 32°Bé p.e.m. en el seno de adiciones
20 ulteriores concentradas),
3. plenamente eficientes bajo las condiciones de extracción
elegidas (p. ej. en sosa cáustica al 3 a 10 %, lo que
equivale a 5 a 15°Bé).

 Este cometido se soluciona con un procedimiento de
25 extracción en que se emplea un agente auxiliar de extracción
tensioactivo, que protege la fibra, para fibras de celulosa
de la siguiente composición:

I un 50 a 92 por ciento en peso, referido a la mezcla de
I + II, de un primer componente que a su vez se compone
30 de:

A) un 20 a 80, preferentemente un 50 a 80 por ciento en peso, referido al componente I, de, como mínimo, una sustancia formadora de complejos y

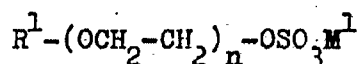
5

B) un 80 a 20, preferentemente un 50 a 20 por ciento en peso de, como mínimo, un agente reductor, y

II un 50 a 8 por ciento en peso, referido a la mezcla de I + II de un detergente que a su vez se compone de:

10

C) un 30 a 90, preferentemente un 50 a 90 por ciento en peso, referido al detergente II, de un compuesto de fórmula



15

siendo R^1 un grupo alquilo con 8 a 16 átomos de carbono, n un número de entre 1 y 4 y M^1 un ión de amonio ó álcali, y

20

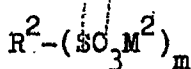
D) un 70 a 10, preferentemente un 50 a 10 por ciento en peso, referido al detergente II, de, como mínimo, un alquibencenosulfonato con 8 a 18, preferentemente 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo y un grupo sulfonato.

25

Esta mezcla de sustancias activas se disuelve en agua en forma clara, aún en concentración en electrolito elevadas, dando soluciones con hasta 32°Bé. Esta mezcla es el agente auxiliar de extracción ó bien su forma comercial mas preferida para fibras de celulosa.

30

Se obtienen resultados especialmente favorables cuando el agente auxiliar de extracción contiene adicionalmente hasta un 30 %, preferentemente un 5 a 20 % en peso, referido a la mezcla de I + II de un alquilsulfonato de fórmula:



5 en la que R^2 representa un grupo alquilo con 8 a 18 átomos de carbono, m significa un número de 1 a 3 y M^2 tiene el mismo significado que M^1 .

10 Como sustancias formadoras de complejos (A) entran en consideración, por ejemplo, las sales alcalinas de los diferentes ácidos aminopolicarboxílicos que forman complejos, en especial, de los ácidos amino ó alquilaminopoliácéticos, tales como el ácido N-hidroxietil-etilendiaminotriacético, el ácido nitrilotriacético, el ácido étilendiamino-tetraacético, el ácido dietilenotriamino-pentaacético, además los gluconatos de sodio ó de potasio, así como las sales de un ácido poliarílico del valor K^+ de 10 a 20 (medido en el ácido libre en solución acuosa al 1% a 20° C.).

15 Como agente reductor (B) entran en consideración, por ejemplo, el ditionito sódico, los ácidos α -hidroxialcanosulfínicos y sus sales, los ácidos α -hidroxialcano sulfónicos y sus sales, el bisulfito, el hidroxilamoniosulfato, 20 los aductos de dióxido sulfúrico a amoníaco ó a hidroxietil ó hidroxipropilaminas.

25 Los agentes auxiliares de extracción a emplear con forme a la invención pueden prepararse mezclando los componentes secos. Ya que, por regla general, no son bombables en esta forma, se ofrecen, convenientemente, en forma de soluciones concentradas en el comercio. Se obtienen simplemente uniendo y mezclando detergentes, agua y el componente I. Se
30 +) H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1.932) 58-64 y 71-74; el K aquí indicado equivale a mil veces el k empleado por Fikentscher.

obtienen en forma de líquidos amarillentos, claros hasta ligeramente turbios, que son miscibles con agua en cualquier proporción.

5 Además de los agentes auxiliares de extracción, el
caldo de extracción puede contener los aditivos usuales, por
ejemplo, agentes antiespumantes, tales como alcoholes grasos
en caso dado sulfonados, ó disolventes orgánicos insolubles
en agua, especialmente hidrocarburos halogenados, ú otros ad
10 tivos. Por consecuencia, la densidad del caldo de extracción
a emplear conforme a la invención no depende, necesariamente
en forma exclusiva, aparte del álcali, del contenido en las
sustancias activas A a D, pero dicho contenido del caldo de
extracción deberá proporcionar, independientemente del álca
15 li y eventualmente de los otros aditivos, convenientemente
una densidad de 5 a 32, preferentemente 15 a 32°Bé.

El procedimiento conforme a la invención se lleva
a cabo a temperaturas de entre 60 y 160, preferentemente a
60 a 140° C., utilizando los recipientes de alta ó baja pre
20 sión usuales, tales como instalaciones Pad-Roll, máquinas J,
evaporadores normales ó de presión, jiggers, barcas de tor
niquete, aparatos de bobina cruzada, etc. La relación del ba
ño asciende en este caso a 1:0,75 y 1:50. Referido al peso
del artículo se emplean un 0,25 a 10, preferentemente un 0,5
a 5 % en peso del agente auxiliar de extracción. Las cantida
25 des en álcali disueltas en el baño ascienden, dependiendo
del tipo de artículo y de máquina, a 1 a 15, preferentemente
2 a 8 por ciento en peso de hidróxido sódico sólido, referi
do al peso del artículo. La concentración usual del agente
de extracción en el baño asciende a 1 a 30 g/l., empleándose
30 las concentraciones mas bajas de este margen para baños lar-

gos y las concentraciones mas elevadas para los baños cortos.

Las partes y los por cientos indicados en los ejemplos se refieren al peso. Las medidas de remisión de luz (para determinar el grado de blanco) se llevaron a cabo con un aparato Zeiss-Elrepho empleando el filtro R 46 T.

EJEMPLO 1

I: A partir de 60 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético y 40 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico se prepara una mezcla.

II: El componente de detergente se prepara a partir de 80 partes de una solución acuosa al 28 % de un alcohol de cadena recta, obtenido por polimerización de etileno y reaccionado con 2,5 moles de óxido etilénico, con 12 a 14 átomos de carbono que se halla sulfatado y neutralizado con sosa cáustica en la posición final, 15 partes de dodecibencenosulfonato en forma de sal dietanolamínica, al 55 % en agua, y 5 partes de una solución acuosa al 70 % de un disulfonato sódico de cadena recta con 13 a 17 átomos de carbono.

Mezclando 75 partes en peso del componente I con 15 partes en peso del detergente (II), así como 10 partes en peso de agua, se obtiene un líquido homogéneo, ligeramente turbio con una densidad de unos 30°Bé, que equivale a un peso específico de 1,26 a temperatura ambiente.

5 partes de esta mezcla se disuelven en 1 l. de sosa cáustica de 32°Bé. Esta solución permanece estable al dejarla en reposo durante la noche a 22° C., así como por 10

minutos a 70° C., es decir no se forman capas.

EJEMPLO 2

5 I: Se mezclan 65 partes de una solución de ácido glucónico al 50 % y neutralizada con sosa cáustica, y 35 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico.

10 II: Se mezclan 80 partes de una solución acuosa al 28 % de un oxoalcohol con 9 a 11 átomos de carbono que se hizo reaccionar con 2 moles de óxido etilénico y que se halla sulfatado y neutralizado con sosa cáustica en la posición final, 15 partes de una solución acuosa al 55 % de decilbencenosulfonato en forma de sal dietanolamínica, y 5 partes de una solución acuosa al 70 % de un disulfonato sódico con 13 a 17 átomos de carbono.

15

La mezcla conforme a la invención se compone de 60 partes de la mezcla indicada bajo I, 20 partes de la mezcla indicada bajo II y 20 partes de agua.

20 EJEMPLO 3

En una barca de torniquete de acero inoxidable con un volumen de 3:000 l. se introducen 2.000 l. de agua de 3° dH (dureza alemana). Al agua calentada a 40° C. se agregan 40 l. de NaOH de 38°Bé y 9 l. de la mezcla descrita en el ejemplo 1. A continuación, se carga la barca con 100 kg. de tejido de algodón desencolado, se deja marchar la máquina por 5 minutos, se aumenta la temperatura en el curso de 15 minutos a 100° C. y se mantiene por 45 minutos a esta temperatura. A continuación, se enjuaga el género detenidamente en caliente (70° C.) y en frío, se acidifica y se enjuaga ul

25

30

teriormente en frío. El material posee después de este tratamiento una excelente capacidad de absorción. El grado de blanco ha aumentado de 58,7 a 75,3 % de remisión. El género se presta para teñirlo en tonos oscuros.

5

EJEMPLO 4

En un aparato de bobinas cruzadas se introducen 200 kg. de hilada de algodón crudo. El género tiene muchas cáscaras y es muy sucio. Después de llenar el aparato con 3.000 l. de agua desendurecida, se agregan 30 l. de NaOH al 50 % y 9 l. de la mezcla descrita en el ejemplo 2.

10

Regulación de temperatura: 10 minutos a 20 a 40° C.
20 minutos a 40 a 120° C.
30 minutos a 120° C.
10 minutos a 120 a 95° C.

15

Después de enjuagar el artículo detenidamente en caliente (80 a 60° C.) éste se halla bien preparado para el blanqueo de peróxido, a continuación, que ha de proporcionar un color blanco lleno.

20

EJEMPLO 5

Un tejido de poliéster/algodón desencilado con una mezcla de almidón soluble en agua y acrilatos, se ha de teñir en un tono azul oscuro. Ya que se prefiere un proceso de teñido continuo, el material ha de ser sumamente hidrófilo. El tratamiento previo se efectúa en la siguiente forma, empleándose las máquinas usuales:

25

Lavado en 2 compartimientos a 80° C. sin adición;
Escurrimiento del género a un 55 % de humedad restante;
Impregnación del género con 60 ml/l. de NaOH al 50 % y,

30

Impregnación del género con 15 ml/l. de la mezcla del ejemplo 2,

temperatura de impregnación,
80° C.

5

período de inmersión en el baño de impregnación, 15 segundos.

Escurrimiento a un 80 % de absorción del baño.

10

Tratamiento con vapor del género impregnado por 2 minutos a 103° C.

Lavado en 6 compartimientos 1 x 90° C.

2 x 85° C.

1 x 60° C.

15

1 x 40° C. con pH de 4,5 (ácido acético).

1 x en frío

La instalación marcha con 5 m/minuto.

20

Después de secar el género se obtiene una hidrofili-
dad (segundos para aumentar por 1 cm.) de 3,8 y un aumento
de grado de blanco de 57,3 a 77,5 % de remisión.

EJEMPLO 6

25

La planta está provista de una instalación Pad-Roll con los agregados de lavado correspondientes. Un tejido de algodón crudo (sábanas), encolado con almidón insoluble en agua se impregna en el compartimiento de impregnación de un volumen de 1.000 l., que se ha cargado con 100 l. de NaOH al 50 % y 30 l. de la mezcla del ejemplo 3, a 60° C., se conduce a través del canal de vapor, y se enrolla en la cámara Pad-Roll. Al cabo de un período de residencia de 3 horas a

30

aprox. 100° C. se lava en una máquina de lavar a lo ancho de 5 cajas en la forma siguiente:

2 veces a 90° C.

1 vez a 80° C.

5

1 vez a 60° C.

1 vez en frío.

10

El género posee un grado de blanco de un 71,8 %, lo que equivale a un aumento de un 13,1 %. Las cáscaras de semilla se encuentran bien desintegradas. La cola se ha eliminado en un 80 %. El género está excelentemente preparado para el blanqueo de peróxido posterior con el que se ha de lograr un color blanco lleno.

EJEMPLO 7

15

Un género de algodón se ha de estampar con un dibujo grande. Ya que las máquinas de serigrafía rotativas marchan en forma muy rápida, la capacidad de absorción del género ha de ser óptima. El género se limpia, y a continuación, se impregna con 5 ml/l. de un agente desengomante enzimático y 3 ml/l. de un detergente (nonilfenol reaccionado con 10 moles de óxido etilénico) a 60° C. y se mantiene así durante la noche. La absorción de baño asciende a un 80 %.

20

Después de lavar el género en una máquina de lavar a lo largo a 50 a 60° C. se impregna en el suturador (20 segundos de inmersión) a 50° C. en la siguiente forma:

25

50 ml/l. de NaOH al 50 %

10 ml/l. de la mezcla del ejemplo 2

30

La humedad restante del género antes de impregnar ascendió a un 75 %. Ahora se escurre a una absorción de baño de un 110%. El género se mantiene en la máquina durante mas de 2 horas a

5 95° C. La concentración de sustancias químicas en la suspensión asciende a aprox. un 35 % de la concentración en el saturador. Se lava en una máquina de lavar a lo largo a 70° C. Después del tratamiento con álcali, se acidifica el género
10 en otra máquina y con una solución de ácido fórmico débil (3 ml/l. de ácido fórmico al 85 %), y después de lavarlo en una tercera máquina y se blanquea con 20 ml/l. de una solución de clorito sódico al 30 %. Agua de servicio: 7° dH; velocidad de la instalación: 80 minutos. Después de lavar el género blanqueado, el material se halla óptimamente preparado para la estampación. El ensayo del género da los siguientes valores:

15 capacidad de absorción: 2,8 seg/cm.
grado de blanco: 90,8 % de remisión
grasa restante: 0,3 %
dureza restante: 0,1 %

EJEMPLO 8

20 En un tejido de algodón se desea mantener su tono natural hasta cierto grado, queriendo, sin embargo, destruir las cáscaras de semilla lo mejor posible. Para el recubrimiento posterior, el género ha de poseer una buena capacidad de absorción. El género desencolado en forma encimática se prepara en la siguiente forma:

25 1. Impregnación con 120 ml/l. de NaOH al 50 %
15 ml/l. de la mezcla del ejemplo 2
temperatura de impregnación: 75° C.
tiempo de inmersión: 7,5 segundos
30 humedad restante del género antes de impregnar: 65 %
escurrimiento a una absorción de baño de un 105 %.

2. Tiempo de exposición al vapor a 140° C. 2 minutos (evaporador a presión).

3. Lavado en 4 compartimientos, 2 veces a 95° C.

1 vez a 80° C.

1 vez a 60° C. con 2 ml/l. de ácido acético.

1 vez a 40° C.

crudo	desencolado encimáticamente	tratado en la forma descrita
-------	-----------------------------	------------------------------

10	Resultados: capacidad de absorción (seg/cm.)	30	13	3,4
15	grado de blanco (% de remisión)	54	60,3	76,2
	grasa restante (%)	1,3	1,1	0,3

N O T A

20 Descripta suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada

25 en Alemania, con fecha 22 de Marzo de 1.974, bajo el número P 24 13 867.8, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

30 PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION BLANQUEANTE, CUIDADOSA

DE FIBRAS DE CELULOSA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la extracción blanqueante, cuidadosa de fibras de celulosa, por extracción con una lejía alcalina acuosa, caliente conteniendo un agente auxiliar de extracción, caracterizado porque como agente auxiliar de extracción se emplea la siguiente mezcla de sustancias que se compone de:

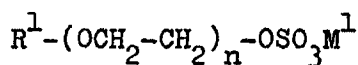
I. un 50 a 92 por ciento en peso, referido a la mezcla de I - II, de un primer componente, que a su vez se compone de:

A) un 20 a 80 por ciento en peso, referido al componente I, de, como mínimo, una sustancia formadora de complejos y

B) un 80 a 20 por ciento en peso de, como mínimo, un agente reductor,

II. un 50 a 8 por ciento en peso, referido a la mezcla de I - II, de un detergente que a su vez se compone de:

C) un 30 a 90 por ciento en peso, referido al detergente II, de, como mínimo, un compuesto de fórmula

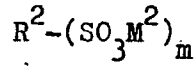


en la que R^1 significa un grupo alquilo con 8 a 16 átomos de carbono, n es un número de 1 a 4 y M^1 representa un ión alcalino ó amónico y

D) un 70 a 10 por ciento en peso, referido al detergente II, de, como mínimo, un alquilbencenosulfonato con 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y un grupo sulfonato (con catión de amonio ó álcali), y

III. un 0 a 30 por ciento en peso, referido a la mezcla de

I - II, de un alquilsulfonato de fórmula



5

en la que R^2 representa un grupo alquilo con 8 a 18 átomos de carbono, m es un número de 1 a 3 y M^2 tiene el mismo significado que M^1 .

10

2ª.- Procedimiento de extracción para fibras de celulosa según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa en forma continua.

3ª.- Procedimiento para la extracción blanqueante, cuidadosa de fibras de celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 25 JUN. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEVEDO Y BODET
p. Firmado: L. Góme Ferrández

